

油田化学品与油品添加剂

超支化压裂液稠化剂的制备及评价

马喜平, 周照波*, 黄莉, 母严冬, 黄清洪

(西南石油大学 化学化工学院, 油气田应用化学四川省重点实验室, 油田化学教育部工程研究中心, 四川成都 610500)

摘要: 以二乙醇胺 (DEA)、丙烯酸甲酯 (MA)、1,1,1-三羟甲基丙烷 (TMP)、顺丁烯二酸酐 (MAH) 为原料, 合成了一种端羧基超支化大单体 HPAE-C。并以 HPAE-C、丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA) 以及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为单体, 在水溶液中进行自由基聚合得到一种四元共聚物稠化剂 PHPAE-C。通过 FTIR 和 ^1H NMR 对其结构进行表征。评价了超支化稠化剂的溶液性质和交联性能。结果表明, 稠化剂质量浓度为 3000 mg/L (剪切速率为 7.34 s^{-1} , $25\text{ }^\circ\text{C}$) 时, 溶液表观黏度可达 $846.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 表观黏度仍为 $570\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 并且在 Na^+ 质量浓度为 6000 mg/L、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度为 600 mg/L 时, 表观黏度仍能达到 300 mPa·s 以上, 说明 PHPAE-C 具有良好的增黏、耐温、耐盐和抗剪切性能; 在 $m(\text{聚合物水溶液, 聚合物质量分数为 } 0.3\%) : m(\text{乙酰丙酮锆})=100 : 0.06$ 、交联温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=5$ 时, 交联效果最佳。在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、剪切速率 170 s^{-1} 下剪切 80 min 后, 该体系的表观黏度可达到 $450\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右, 并且是一种具有良好悬砂、破胶性能的低伤害压裂液体系。

关键词: 超支化共聚物; 稠化剂; 交联; 压裂液; 性能评价; 油田化学品

中图分类号: O632.52

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2569-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and evaluation of thickener for hyperbranched fracturing fluid

MA Xiping, ZHOU Zhaobo*, HUANG Li, MU Yandong, HUANG Qinghong

(Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, Engineering Research Center of Ministry of Education of Oilfield Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: Quaternary polymer thickener PHPAE-C was synthesized via radical polymerization of carboxyl terminated hyperbranched macromonomer HPAE-C, which was prepared from diethanolamine (DEA), methyl acrylate (MA), 1,1,1-trimethylolpropane (TMP) and maleic anhydride (MAH), acrylamide (AM), acrylic acid (AA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomer in aqueous solution. The structure of PHPAE-C obtained was then characterized with FTIR and ^1H NMR, followed by evaluation on its solution properties and crosslinking performance. The results showed that the apparent viscosity of the prepared thickener solution with a mass concentration of 3000 mg/L reached $846.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$ at a shear rate of 7.34 s^{-1} and temperature of $25\text{ }^\circ\text{C}$, still remained at $570\text{ mPa}\cdot\text{s}$ as the temperature rose to $90\text{ }^\circ\text{C}$, and still above $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ when the mass concentration of Na^+ was 6000 mg/L and those of Ca^{2+} and Mg^{2+} were 600 mg/L, indicating that PHPAE-C had good viscosity improvement, temperature resistance, salt resistance and shear resistance. Meanwhile, it was found that crosslinking reached best when $m(\text{polymer aqueous solution, polymer mass fraction was } 0.3\%) : m(\text{zirconium acetyl acetate})=100 : 0.06$, crosslinking temperature at $55\text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=5$. After being continuously sheared at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 80 min with a shearing rate of 170 s^{-1} , the system showed an apparent viscosity of $\sim 450\text{ mPa}\cdot\text{s}$, exhibiting low damage with good sand suspension and gel breaking performance.

收稿日期: 2022-03-25; 定用日期: 2022-06-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220275

作者简介: 马喜平 (1963—), 男, 教授, E-mail: mxp163@163.com。联系人: 周照波 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 591570164@qq.com。

Key words: hyperbranched copolymer; thickener; crosslinking; fracturing fluid; performances evaluation; oil field chemicals

目前, 压裂技术是非常规油藏增产、水井增注的重要措施之一^[1]。压裂液是压裂技术的关键部分之一。目前, 国内外有很多种类型的压裂液体系, 按照不同的物化性质分为油基、水基、泡沫以及清洁压裂液等^[2-5]。而水基压裂液由于具有成本较低、配制和使用方便等优点, 被广泛用于国内外油藏增产增注中。稠化剂作为水基压裂液的重要组成部分, 其抗温性、增黏性、低残渣等性质直接关系到压裂施工的成功与否。目前, 常用的水基压裂液稠化剂主要为天然高分子改性物类(如羟丙基胍胶和纤维素)、合成聚合物^[6-7]等。羟丙基胍胶和纤维素类天然高分子具有成本高、不耐生物降解、破胶后残渣较高、对储层伤害较大^[8-9]等缺点。而人工合成聚合物稠化剂克服了这些缺点。因此, 合成聚合物类稠化剂近年来越来越受研究者的青睐。超支化聚合物在水溶液中大量分子线团相互之间产生缠结作用, 可形成较强的网状结构^[10], 表现出了高黏弹性等优点。陈文娟等^[11]以聚环糊精(HCD)、丙烯酰胺(AM)等为原料成功合成了一种增黏性和抗剪切性能良好的超支化聚合物。徐骏祺等^[12]合成了一种能溶于水的超支化聚丙烯酰胺聚合物, 并通过实验证明其具有良好的耐剪切能力。正是由于超支化聚合物具有优良的黏弹性和抗剪切性, 并且交联后表现黏度更大, 具有优良的携砂性能, 因此, 选择超支化聚合物作为稠化剂能表现出更加优越的稠化性能。并且超支化聚合物的末端含有大量可修饰的活性基团, 这些活性基团可以进一步与其他功能基团发生功能化反应, 从而可以引入其他特定官能团, 使其表现出更加优异的性能^[13]。

本文以二乙醇胺(DEA)、丙烯酸甲酯(MA)、1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)、顺丁烯二酸酐(MAH)为原料, 合成了一种端羧基超支化大单体(HPAE-C); 再与丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)以及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)反应合成了四元共聚物稠化剂。优化了合成条件, 并评价了稠化剂性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二乙醇胺(DEA)、丙烯酸甲酯(MA)、对甲苯磺酸、顺丁烯二酸酐(MAH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、丙酮、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、过

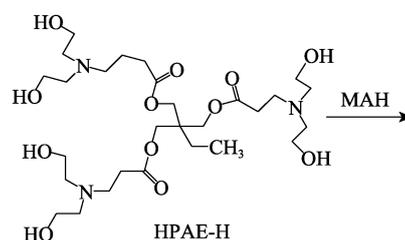
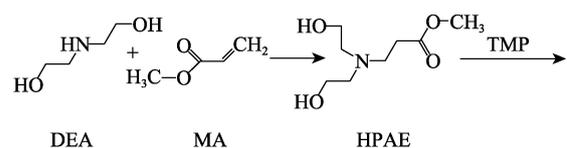
硫酸铵、氢氧化钠、无水乙醇、乙酰丙酮锆, 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 羟丙基胍胶(HPG, 工业级)、压裂液支撑剂陶粒(20~40目), 成都佰椿石油科技有限公司。

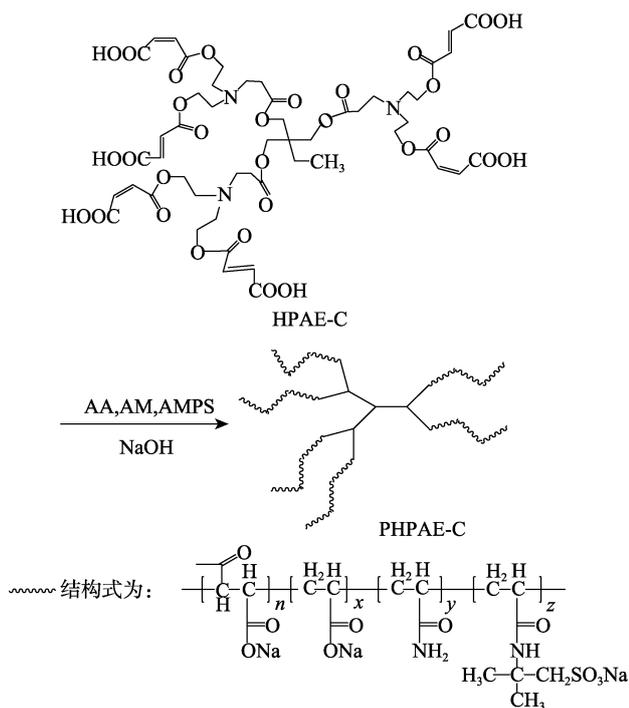
ZNN-D6 六速旋转黏度计, 青岛森欣机电设备有限公司; Brookfield DV-III 旋转黏度计, 美国 Brookfield 公司; HAAKE MARS III 高温流变仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; Quanta 450 环境扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; WQF-520 傅里叶变换红外光谱仪, 北京北分瑞利分析仪器公司; Bruker-AC-E200 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker Bio Spin 公司。

1.2 超支化聚合物的制备

DEA 与 MA 反应制备得到 *N,N*-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯(HPAE), 再将 HPAE 与 TMP 进行反应制得端羟基超支化单体 HPAE-H, 最终将 HPAE-H 与 MAH 反应制得端羧基超支化单体 HPAE-C。单体 HPAE、HPAE-H、HPAE-C 的制备过程参照文献^[14-16]的合成方法。

共聚物的最优制备条件是: 固定单体总质量分数为 25%, 其余 75% 为引发剂和水。按照 $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 4$ (共占单体总质量的 85%), $m(\text{AMPS}) : m(\text{HPAE-C}) = 14.7 : 0.3$ (共占单体总质量的 15%) 比例加入到反应容器中, 并用质量分数 30% 的 NaOH 溶液将体系 pH 调节为 7, 加入 0.3% 引发剂 $\{m[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] : m(\text{NaHSO}_3) = 2 : 1$, 以单体总质量为基准, 下同}, 在充分溶解后通入氮气 0.5 h, 在 40 °C 下恒温反应 6 h, 得到的胶状物即为超支化聚合物 PHPAE-C 粗产物。在反应结束后用乙醇提纯并置于 40 °C 下干燥 12 h, 最终得到四元共聚物稠化剂 PHPAE-C。PHPAE-C 的反应路线如下所示:





1.3 结构表征与性能评价

1.3.1 稠化剂的结构表征

采用 KBr 压片法对 HPAE、HPAE-H、HPAE-C 和 PHPAE-C 进行红外分析。并采用核磁共振波谱仪在室温下测定聚合物的核磁共振氢谱。

1.3.2 表观黏度评价方法

压裂用聚合物稠化剂首先要满足表观黏度的要求, 因此在聚合物压裂液稠化剂合成条件优化时以聚合物水溶液的表观黏度为指标。

将产物用蒸馏水配制成质量分数为 0.3% 的水溶液。在室温下, 用 Brookfield DV-III 旋转黏度计(剪切速率为 7.34 s^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) 测定聚合物水溶液的表观黏度。表观黏度 (μ , 单位 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 按公式 (1) 进行计算:

$$\mu = 3 \times N \quad (1)$$

式中: N 为刻度盘读数, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

1.3.3 稠化剂交联性能评价

利用冻胶的挑挂性能对影响铅冻胶压裂液的因素进行探究, 选取乙酰丙酮铅为交联剂, 将合成的超支化聚合物用蒸馏水配制成质量分数为 0.3% 的水溶液, 用质量分数为 20% 的 HCl 溶液将 pH 调至 5, 在温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 改变 m (聚合物水溶液): m (乙酰丙酮铅) 的交联比例, 研究交联比对交联性能的影响, 按照标准 SY/T 6216—1996 进行交联, 并用挑挂法^[17]测定交联时间。

1.3.4 压裂液稠化剂性能评价

依照 SY/T 5107—2005 《水基压裂液性能评价方法》和 SY/T 6376—2008 《压裂液通用技术条件》测试该压裂液体系性能。

(1) 耐温抗剪切实验

根据稠化剂交联性能评价得出的最佳交联条件组成压裂液, 用高温流变仪在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 170 s^{-1} ($30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 下同) 下剪切 100 min, 评价压裂液的耐温抗剪切性能。

(2) 携砂实验

室温下, 将低密度支撑剂陶粒 (20~40 目) 轻轻放入交联体系中, 改变不同陶粒体积分数, 观察不同时间内陶粒在超支化压裂液交联体系中的下降高度, 并计算出陶粒的沉降速度, 以得到最佳交联条件下组成压裂液的携砂性能。

(3) 破胶及残渣实验

取 100 mL 压裂液体系, 并选用含量为 0.05% 的过硫酸钾 (以压裂液交联体系总质量为基准, 下同) 作为破胶剂制得破胶液, 固定剪切速率为 170 s^{-1} , 改变破胶剂的用量, 使其在不同温度下进行恒温破胶, 测量破胶液的表观黏度。当表观黏度 $\leq 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 记录破胶时间。将破胶后得到的破胶液倒入干燥的离心管中, 在 3000 r/min 的转速下离心一段时间, 将离心管置于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重后称量残渣的质量, 并根据公式 (2) 计算出残渣含量:

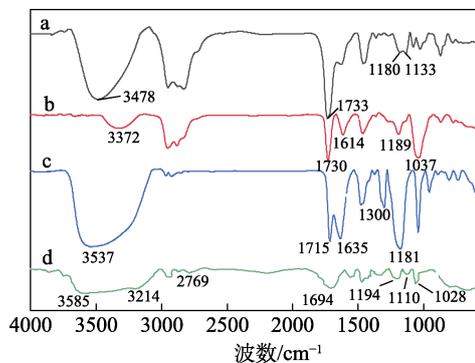
$$\eta_a = \frac{m_3}{V_0} \times 1000 \quad (2)$$

式中: η_a 为压裂液残渣含量, mg/L ; m_3 为残渣质量, mg ; V_0 为压裂液体积, mL 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

采用 KBr 压片法, 使用红外光谱仪对单体 HPAE、HPAE-H、HPAE-C 以及聚合物 PHPAE-C 进行红外表征, 结果如图 1 所示。



a—HPAE; b—HPAE-H; c—HPAE-C; d—PHPAE-C

图 1 单体及聚合物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of monomer and polymers

由图 1 可知, 图 1a 中 3478 cm^{-1} 处较强较宽的峰为 —OH 的伸缩振动吸收峰; 1733 cm^{-1} 处为 —C=O

的伸缩振动吸收峰; 1180 和 1133 cm^{-1} 处分别为酯分子中—C—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 且谱图中未出现双键的吸收峰, 表明成功合成中间产物 HPAE。由图 1b 可知, 1614 cm^{-1} 处为—C—N 的伸缩振动吸收峰, 与图 1a 相比—OH 吸收峰的强度增强表明成功发生酯交换反应, 即成功合成了 HPAE-H。由图 1c 可知, 在 1635 cm^{-1} 处出现 MAH 中的—C=C 伸缩振动吸收峰, 表明 MAH 成功改性 HPAE-H, 得到 HPAE-C。图 1d 中, 3585~3214 cm^{-1} 处的宽峰是 AM 中—NH₂ 的伸缩振动吸收峰; 2769 cm^{-1} 处是羧酸中—C—OH 键伸缩振动吸收峰; 1694 cm^{-1} 处是酰胺中—C=O 的伸缩振动吸收峰; 1194 cm^{-1} 处是—C—O—C 键的伸缩振动吸收峰; 1110 cm^{-1} 处是叔胺—C—N 的伸缩振动吸收峰; 1028 cm^{-1} 处为—SO₃ 伸缩振动吸收峰。综上所述, 聚合物的结构中出现了超支化骨架单体特有的叔胺, 说明 PHPAE-C 聚合成功。

将合成的超支化聚合物用乙醇反复提纯后溶解于 D₂O 中, 使用核磁共振波谱仪进行核磁共振氢谱测试, 结果如图 2 所示。

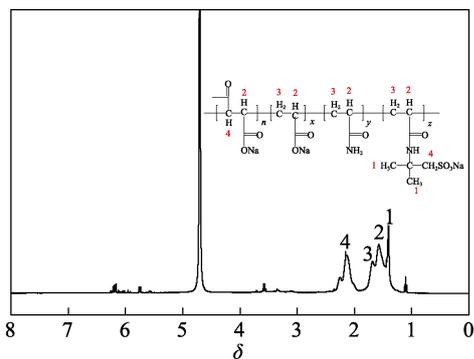


图 2 PHPAE-C 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of PHPAE-C

由图 2 可知, $\delta=1.57$ 处为聚合物主链上次甲基(—CH—)上 H 的特征峰; $\delta=1.69$ 处的吸收峰是主链上亚甲基(—CH₂)上 H 的特征峰; $\delta=2.26$ 处为与磺酸基相连的亚甲基(—S—CH₂—)中 H 的特征峰; $\delta=1.41$ 处为 AMPS 中甲基上 H 的特征峰; $\delta=4.70$ 处为 D₂O 中 H 的吸收峰。综上可知, PHPAE-C 聚合物稠化剂成功制备。

2.2 PHPAE-C 制备条件优化

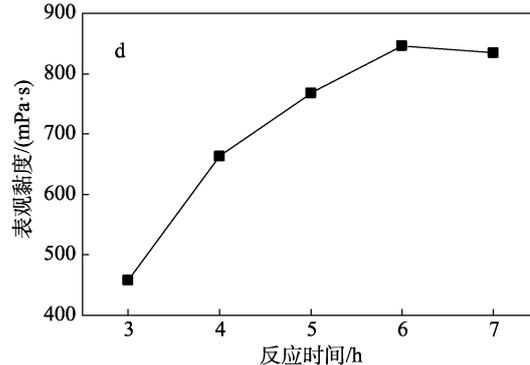
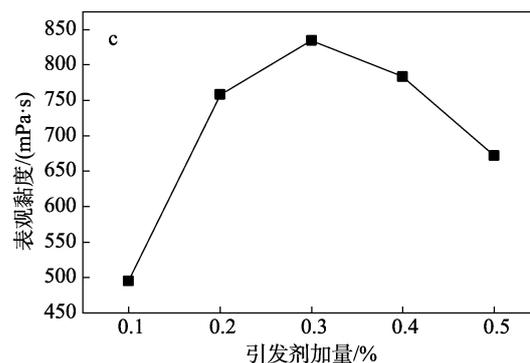
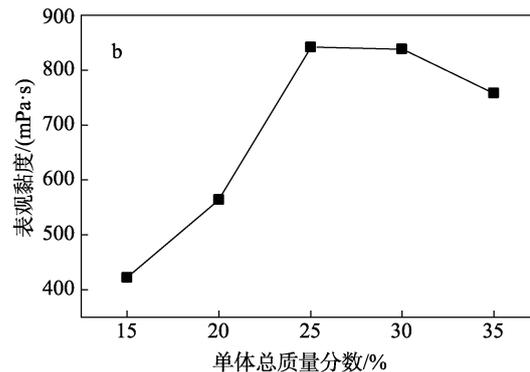
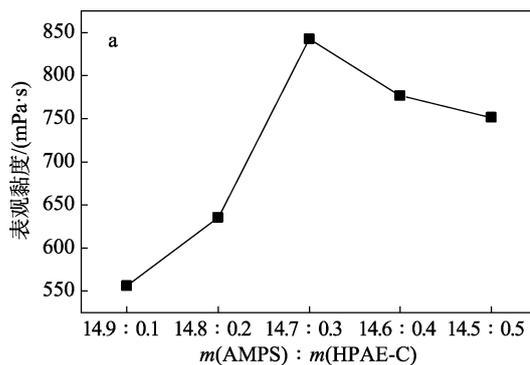
2.2.1 单体比对聚合物表观黏度的影响

固定其他条件同 1.2 节不变, 探究 AMPS 和 HPAE-C 的比对聚合物表观黏度的影响, 结果如图 3a 所示。由图 3a 可知, 随着 HPAE-C 占比的不断增大, 聚合物表观黏度先增大后减小, 在

$m(\text{AMPS}) : m(\text{HPAE-C}) = 14.7 : 0.3$ 时, 聚合物溶液的表观黏度达到最大值 (842.5 mPa·s)。因此, 为避免超支化单体 HPAE-C 之间发生交联导致聚合物溶液只溶胀不溶解^[18], HPAE-C 的加量不宜过多, $m(\text{AMPS}) : m(\text{HPAE-C}) = 14.7 : 0.3$ 最为适宜, 后续实验均按此配比进行。

2.2.2 单体总质量分数对聚合物表观黏度的影响

固定其他条件同 1.2 节不变, 考察了单体总质量分数对聚合物表观黏度的影响, 结果如图 3b 所示。



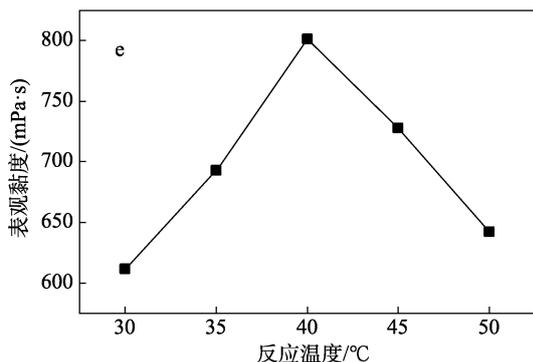


图 3 AMPS 与 HP AE-C 质量比 (a)、单体总质量分数 (b)、引发剂加量 (c)、反应时间 (d) 和温度 (e) 对聚合物溶液表观黏度的影响

Fig. 3 Effects of mass ratio of AMPS to HP AE-C (a), total monomer mass fraction (b), initiator dosage (c), reaction time (d) and temperature (e) on apparent viscosity of polymer solution

由图 3b 可知, 随着单体总质量分数的不断增加, 聚合物的表观黏度呈现先增大后减小的趋势。在单体总质量分数为 25% 时, 聚合物表观黏度达到最大 (838 mPa·s)。这是由于单体的总质量分数过低时导致分子间发生碰撞的机会较小, 随着单体总质量分数的逐渐增大, 聚合物相对分子质量不断增大, 表观黏度随之升高。但当单体总质量分数过高时, 可能会由于暴聚导致聚合物表观黏度下降^[16]。因而, 单体总质量分数确定为 25%, 下述实验均按此单体总质量分数进行。

2.2.3 引发剂加量对聚合物表观黏度的影响

固定其他条件同 1.2 节不变, 探究了引发剂加量对聚合物表观黏度的影响, 结果如图 3c 所示。由图 3c 可知, 聚合物的表观黏度随着引发剂加量的增加出现先升高后降低的趋势。在引发剂加量为 0.3% 时, 聚合物的表观黏度达到最大 (834.5 mPa·s)。这是因为随着引发剂加量的增多, 导致反应体系中自由基的浓度也随之增加, 共聚反应的速度过快, 很难控制温度, 甚至可能会引发暴聚。因此, 引发剂的加量确定为 0.3%, 后续均按此引发剂加量进行实验。

2.2.4 反应时间对聚合物表观黏度的影响

固定其他条件同 1.2 节不变, 探究了反应时间对聚合物表观黏度的影响, 结果如图 3d 所示。由图 3d 可知, 随着反应时间的延长, 聚合物水溶液的表观黏度先逐渐增大后趋于平稳。这说明反应时间过短会导致反应体系中的反应单体未能进行充分反应, 单体的转化率比较低, 导致聚合物表观黏度也比较低; 当反应时间为 6 h 时, 聚合反应已基本完成, 此时聚合物水溶液表观黏度达到最大 (846.7 mPa·s)。因此, 适当的聚合反应时间为 6 h。

2.2.5 反应温度对聚合物表观黏度的影响

固定其他条件同 1.2 节不变, 反应温度对聚合物表观黏度的影响如图 3e 所示。由图 3e 可知, 随着反应温度升高, 聚合物溶液的表观黏度呈现先增加后降低的趋势, 40 °C 时达到最大。这是因为反应温度过低时, 引发剂的分解速率比较小, 不利于聚合反应的进行, 从而影响溶液的表观黏度。当温度过高时, 容易引发暴聚。因此, 该反应的最佳反应温度确定为 40 °C。

通过上述实验得到 PHPAE-C 最佳制备条件为: $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 4$ (共占单体总质量的 85%)、 $m(\text{AMPS}) : m(\text{HPAE-C}) = 14.7 : 0.3$ (共占单体总质量的 15%)、单体总质量分数 25%、引发剂加量 0.3%、反应温度 40 °C、反应时间 6 h。

2.3 PHPAE-C 溶液性能评价

2.3.1 增黏性能

分别配制不同浓度梯度的 PHPAE-C 水溶液, 并测定 PHPAE-C 溶液的表观黏度, 结果如图 4a 所示。由图 4a 可知, 随着聚合物质量浓度的增加, 其溶液表观黏度不断升高。当 PHPAE-C 质量浓度 ≤ 1000 mg/L 时, 由于聚合物含量较少, 分子链间主要以分子内缔合为主, 导致溶液表观黏度上升缓慢。当溶液质量浓度超过 1000 mg/L 时, 聚合物分子间相互缠绕的机会更大, 使聚合物溶液的表观黏度上升较快, 并在溶液质量浓度为 3000 mg/L 时, 溶液表观黏度达到 846.7 mPa·s。另外, 由于超支化大分子具有网络状结构, 随着聚合物质量浓度的增加, 增大了分子间线团缠绕的机会, 分子链的间距变短, 分子间的作用力增大, 可获得更强的缔合效果, 使得聚合物溶液的表观黏度随着质量浓度的增加迅速升高^[19-20]。

2.3.2 耐温性能

配制 PHPAE-C 质量浓度为 3000 mg/L 的溶液, 并测定 PHPAE-C 溶液在不同温度下的表观黏度, 结果如图 4b 所示。由图 4b 可知, 聚合物溶液的表观黏度随着温度的升高不断下降。这是因为聚合物分子会在高温下发生不同程度的热降解, 使溶液的表观黏度降低。但是在 90 °C 时, 聚合物溶液的表观黏度仍为 570 mPa·s, 表现出良好的抗温能力。这是由于聚合物分子中含有超支化结构, 即使在较高的温度下, 也能保持分子间的相互缠结作用, 降低了聚合物分子链的热降解, 且大量支化结构增加了分子间的内摩擦力, 使聚合物分子间的作用力增强, 从而在 90 °C 时仍能保持较高的表观黏度。

2.3.3 耐盐性能

室温下, 测定了不同盐离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 质量浓度下聚合物溶液 (质量浓度 3000 mg/L) 的

表观黏度，结果如图 4c 所示。由图 4c 可知，聚合物抗 Na⁺ 的能力明显高于抗 Ca²⁺、Mg²⁺，随着 Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 质量浓度的增加，聚合物表观黏度大幅度降低，进一步增大离子质量浓度，表观黏度下降的幅度减小。这是由于小分子电解质引起静电屏蔽作用，导致聚合物的分子链发生卷曲，使得表观黏度随之降低。而当电解质的质量浓度增大到一定的程度后，电荷屏蔽作用已达到最大程度，聚合物分子链的卷曲程度将不再增大，因而溶液表观黏度的降低幅度不再增大。且超支化结构能在溶液中形成三维网状结构，在一定程度上可以减弱小分子电解质引起的屏蔽作用，从而提高聚合物的抗盐性能^[21]。并且在 Na⁺ 质量浓度为 6000 mg/L 时溶液表观黏度仍有 417 mPa·s；Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 质量浓度为 600 mg/L 时溶液表观黏度均能达到 300 mPa·s 以上，说明 PHPAE-C 具有良好的耐盐性能，符合油田使用需求。

2.3.4 抗剪切性能

将质量浓度为 3000 mg/L 的 PHPAE-C 溶液在 170 s⁻¹ 剪切速率下剪切 800 s，测定聚合物溶液的表观黏度，结果如图 4d 所示。由图 4d 可知，随着剪切时间的不断增加，聚合物表观黏度下降的幅度减小，甚至有上升的趋势。说明该超支化聚合物具有良好的抗剪切性能。这是因为聚合物分子内含有超支化结构，在剪切作用下，虽然聚合物部分支链被破坏，但对聚合物的相对分子质量、流体力学体积以及分子整体的三维立体结构的影响不大，因而溶液的表观黏度基本保持稳定。在剪切 800 s 后表观黏度为 125.9 mPa·s，黏度保留率达到 98.6%。

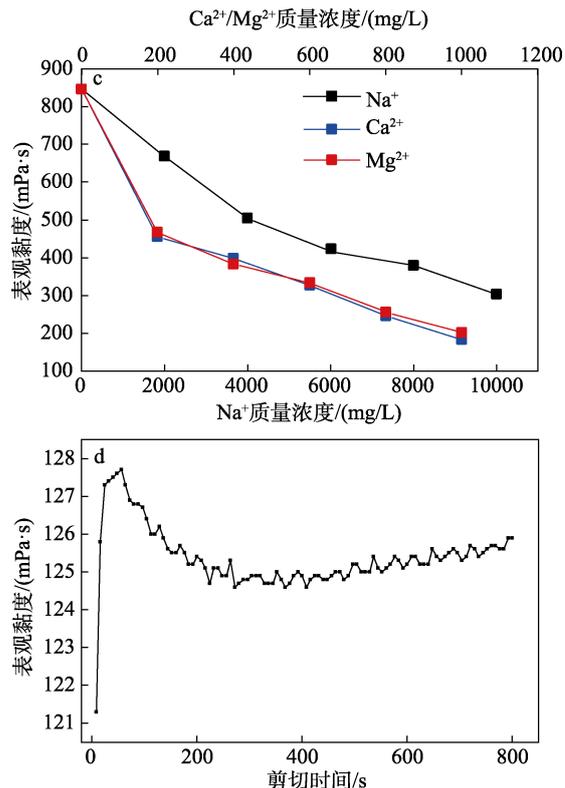
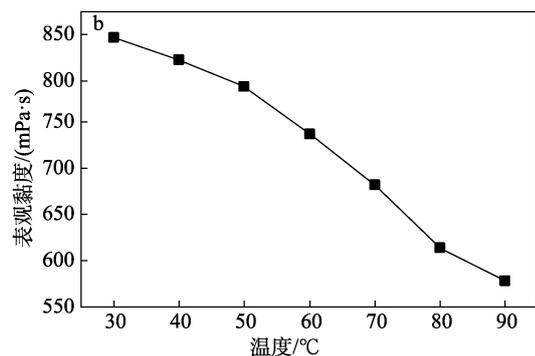
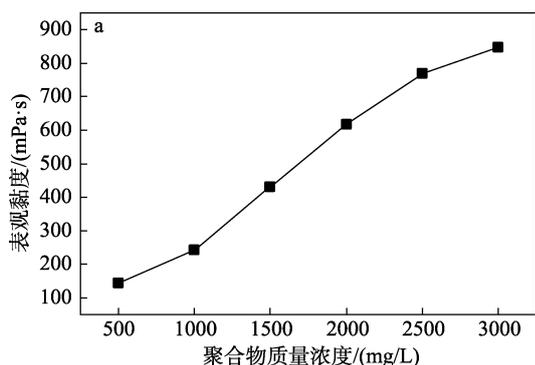


图 4 聚合物质量浓度 (a)、温度 (b)、盐离子质量浓度 (c)、剪切时间 (d) 对溶液表观黏度的影响

Fig. 4 Effects of polymer mass concentration (a), temperature (b), salt ion mass concentration (c) and shear time (d) on apparent viscosity of solution

2.3.5 溶液微观性能研究

为了对 PHPAE-C 溶液的微观形态进行研究，采用环境扫描电子显微镜对聚合物水溶液（质量浓度为 2000 mg/L）微观形态进行了研究，结果如图 5 所示。

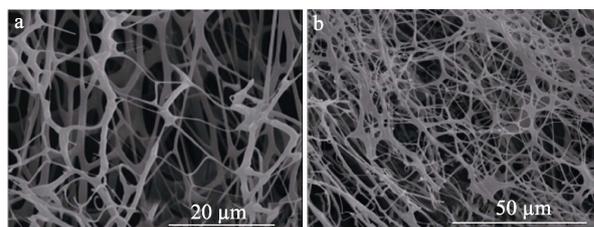


图 5 超支化聚合物水溶液在不同放大倍数下的微观形态
Fig. 5 Under different magnification microstructure of hyperbranched polymer aqueous solution

由图 5 可以看出，超支化聚合物溶液能够形成均匀且紧密的网状结构。这是因为聚合物的分子链团相互之间产生缠结作用，从而形成了网状结构，并且由于分子结构中存在大量的支链条数，增强了聚合物分子链间作用力，从而使聚合物分子链间的缠结程度变得更强，有助于提高聚合物的抗剪切性能。

2.4 PHPAE-C 的交联性能研究

2.4.1 交联比对 PHPAE-C 冻胶性能的影响

选用乙酰丙酮锆作为交联剂, 研究交联剂加量对 PHPAE-C 稠化剂交联性能的影响, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 随着交联剂用量增加, 交联更易进行。考虑经济成本, 最终确定压裂液体系的交联比 m (聚合物水溶液) : m (乙酰丙酮锆) = 100 : 0.06。

表 1 交联比对交联性能的影响

Table 1 Effect of crosslinking ratio on crosslinking properties

m (聚合物水溶液) : m (乙酰丙酮锆)	交联时间/min	交联状态
100 : 0.03	—	弱交联, 不可挑挂
100 : 0.04	4.8	可局部挑挂
100 : 0.05	3.4	可局部挑挂
100 : 0.06	2.3	可挑挂, 黏弹性好
100 : 0.07	1.7	可挑挂, 黏弹性好
100 : 0.08	1.2	冻胶易碎

注: —代表无数据。

2.4.2 交联温度对聚合物冻胶性能的影响

按 m (聚合物水溶液) : m (乙酰丙酮锆) 为 100 : 0.06 加入一定量的交联剂乙酰丙酮锆, 探究了交联温度对聚合物冻胶性能的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着交联温度的升高, 交联所需的时间不断减小, 但温度过高, 会对锆 (IV) 与配体之间的螯合作用产生影响。最终确定交联温度为 55 °C。

表 2 交联温度对冻胶性能的影响

Table 2 Effect of crosslinking temperature on gel properties

温度/°C	交联时间/min	交联状态
35	14.0	可局部挑挂
45	9.4	可局部挑挂
55	2.3	可挑挂, 黏弹性好
65	2.1	可挑挂, 黏弹性好
75	1.5	可挑挂, 黏弹性好

2.4.3 pH 对聚合物冻胶性能的影响

在温度为 55 °C 时, 按 m (聚合物水溶液) : m (乙酰丙酮锆) = 100 : 0.06 加入一定量的交联剂乙酰丙酮锆, 考察了 pH 对聚合物交联性能的影响, 结果如表 3 所示。

由表 3 可知, pH 太低时, 不能发生交联反应; 而 pH 较高时, 金属锆主要以氧化物的形式存在, 导致可交联点较少, 故交联时间较长, 且交联效果较差。所以确定聚合物交联的适宜 pH=5。

表 3 pH 对聚合物交联性能的影响

Table 3 Effect of pH on crosslinking properties

pH	交联时间/min	交联状态
3	未交联	未交联, 呈絮凝状
4	未交联	弱交联, 不可挑挂
5	2.5	可挑挂, 黏弹性好
6	7.5	可挑挂, 黏弹性好
7	10.5	冻胶易碎

综上所述, 交联反应的最佳条件为: m (聚合物水溶液) : m (乙酰丙酮锆) = 100 : 0.06、交联温度为 55 °C、pH=5。以下实验均采用最佳条件进行交联。

2.5 PHPAE-C 压裂液稠化剂的性能评价

2.5.1 耐温抗剪切性

将制备好的冻胶用高温流变仪在 120 °C, 170 s⁻¹ 下剪切 100 min, 探究剪切速率与温度对压裂液性能的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在剪切速率 170 s⁻¹ 下, 随着温度的升高, 该压裂液的表现黏度不断降低, 当温度达到 120 °C 条件下继续剪切 80 min, 压裂液的表现黏度仍然可以达到 450 mPa·s 左右, 证明该压裂液具有良好的耐温抗剪切性能, 并且 120 °C 为该体系的最高使用温度。

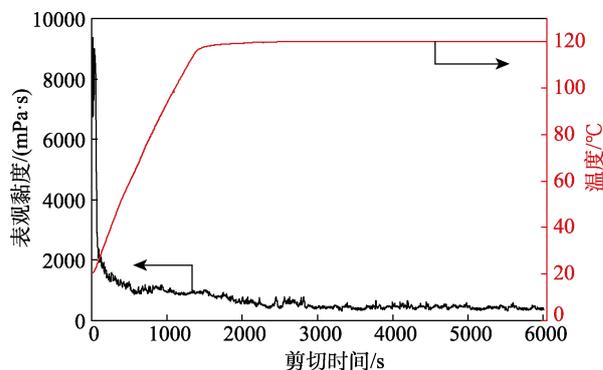


图 6 压裂液体系的耐温抗剪切性能测试

Fig. 6 Test of temperature resistance and shear resistance of fracturing fluid system

2.5.2 交联体系的携砂性能

压裂液的携砂性能关乎支撑剂在裂缝中能否均匀地分布, 携砂性能的好坏对于增产增注至关重要。采用静态悬砂实验来评价该压裂液的携砂性能, 并与相同浓度胍胶 (HPG) 压裂液进行对比, 结果见表 4 和图 7。

表 4 不同陶粒体积分数下的静态沉降速度

Table 4 Static settlement velocity under different ceramsite volume fraction

陶粒体积分数/%	沉降速度/(cm/min)	
	PHPAE-C	HPG
10	0.0010	0.62
20	0.0015	1.20
30	0.0020	1.29

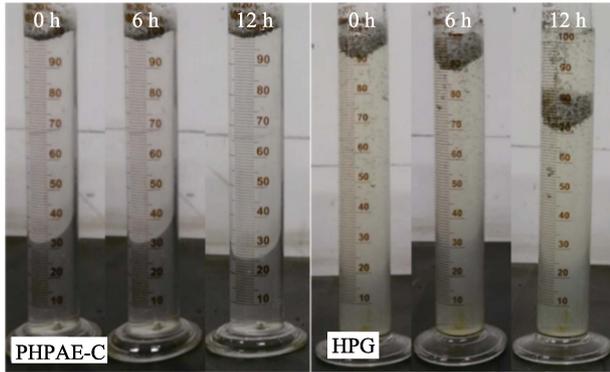


图 7 两种压裂液在 55 °C 下的陶粒沉降照片

Fig. 7 Ceramsite settlement photos of two fracturing fluids at 55 °C

表 4 和图 7 结果显示, 陶粒在超支化压裂液体系中的沉降速度远远小于在胍胶中的沉降速度, 陶粒沉降 12 h 后压裂液上面仍有大量陶粒, 说明该体系具有较好的悬砂性能, 有助于压裂施工的进行。

2.5.3 交联体系的破胶性能和残渣含量

选取 0.05% 的过硫酸钾作为破胶剂。考察了破胶温度、破胶剂加量对压裂液破胶性能的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着温度升高和破胶剂加量的不断增多, 超支化压裂液所需的破胶时间不断减少。这是因为温度的升高和破胶剂加量的增多, 导致分子间的碰撞机会增加, 有利于快速破胶。

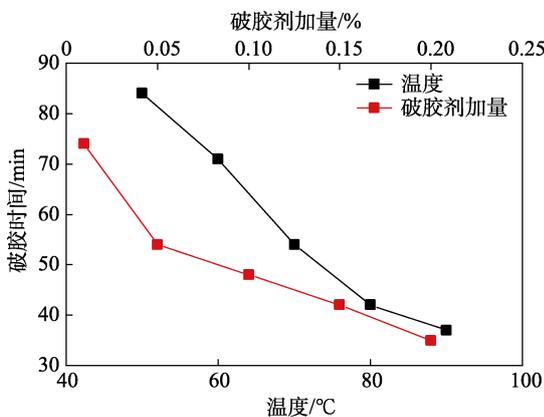


图 8 温度和破胶剂加量对破胶时间的影响

Fig. 8 Effect of temperature and breaker dosage on gel breaking time

不同温度下破胶液的残渣含量见表 5。

表 5 不同温度下破胶液的残渣含量

Table 5 Residue content of gel breaker at different temperatures

温度/°C	破胶剂加量/%	破胶时间/min	破胶液黏度/(mPa·s)	残渣含量/(mg/L)
70	0.05	54	3.24	0
80	0.05	42	2.96	0
90	0.05	37	2.73	0

由表 5 可知, 超支化压裂液体系在不同的温度下破胶, 破胶后破胶液的黏度均小于 5 mPa·s, 并且破胶后破胶液的残渣含量均为零, 相同条件下胍胶压裂液的残渣含量在 300 mg/L 以上^[22]。这是由于该稠化剂易溶于水的缘故。说明该超支化压裂液体系是一种低伤害压裂液体系。

3 结论

(1) 通过单因素实验得到最佳实验方案: $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 4$ (共占单体总质量的 85%)、 $m(\text{AMPS}) : m(\text{HPAE-C}) = 14.7 : 0.3$ (共占单体总质量的 15%)、单体总质量分数 25%、引发剂加量 0.3%、反应温度 40 °C、反应时间 6 h。

(2) 研究了超支化聚合物水溶液的性能, 结果表明, 该超支化聚合物具有良好的增黏、抗温、抗盐和抗剪切性能。在聚合物质量浓度为 3000 mg/L 时, 表观黏度可达 846.7 mPa·s; 90 °C 时, 聚合物水溶液表观黏度仍为 570 mPa·s; 在 30 °C, 剪切速率为 170 s^{-1} 下恒定剪切 800 s 后, 聚合物水溶液的表观黏度变化幅度较小, 仍为 125.9 mPa·s。

(3) 将合成的超支化聚合物与乙酰丙酮铝进行交联, 考察了 $m(\text{聚合物水溶液}) : m(\text{乙酰丙酮铝})$ 、交联温度以及 pH 对交联反应的影响, 得到最佳交联条件为: $m(\text{聚合物水溶液}) : m(\text{乙酰丙酮铝}) = 100 : 0.06$, 交联温度为 55 °C, pH=5。

(4) 对压裂液交联体系的性能进行了室内测试, 结果表明, 该体系最高使用温度为 120 °C, 并且具有良好的耐温抗剪切性和携砂性能。破胶后破胶液无残渣, 表观黏度小于 5 mPa·s, 且相较于胍胶压裂液, 该超支化聚合物压裂液体系是一种低伤害压裂液体系。

参考文献:

- [1] CHENG X S (程兴生), LU Y J (卢拥军), GUAN B S (管保山), *et al.* Current situation and future development of PetroChina fracturing fluid technology[J] Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺), 2014, 36(1): 1-5.
- [2] LU F S (卢福申), CAO S Y (曹书瑜), ZHOU J H (周建华). Application of JMFL diesel oil crude oil mixed oil-based fracturing fluid in low pressure water sensitive oilfield[J] Journal of Jiangnan Petroleum Institute (江汉石油学院学报), 2004, 26(3): 102-103.
- [3] LIN W R (林蔚然), HUANG F X (黄凤兴), YI Z (伊卓). Research status and prospect of synthetic water-based fracturing fluid thickener[J] Petrochemical Technology (石油化工), 2013, 42(4): 451-456.
- [4] ZHOU J D (周继东), ZHU W M (朱伟民), LU Y J (卢拥军), *et al.* Research and application of carbon dioxide foam fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2004, 21 (4): 316-319.
- [5] LEI Y Y (雷跃雨), WANG S B (王世彬), GUO J C (郭建春), *et al.* Research progress of clean fracturing fluid[J]. Foreign Oilfield Engineering (国外油田工程), 2010, 26(10): 25-27.
- [6] ZHAO J Z, YANG B, MAO J C, *et al.* A novel hydrophobic associative polymer by RAFT-MADIX copolymerization for fracturing fluids with high thermal stability[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3039-3051.

(下转第 2584 页)